



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenl gungsschrift**
⑩ **DE 198 06 062 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
B 01 J 23/30
B 01 J 23/28
B 01 J 29/076
B 01 D 53/94

②① Aktenzeichen: 198 06 062.9
②② Anmeldetag: 13. 2. 98
④③ Offenlegungstag: 19. 8. 99

DE 198 06 062 A 1

⑦① Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

⑦② Erfinder:
Neufert, Ronald, Dr.rer.nat., 96247 Michelau, DE;
Wenzlawski, Klaus, Dr., 90429 Nürnberg, DE;
Weisensel, Dietmar, 93161 Sinzing, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 42 26 112 A1
DE 40 25 587 A1
US 48 33 113
Pat. Abstr. of. Japan zu JP 6-2 54 397 A;
Pat. Abstr. of. Japan zu JP 4-1 97 442 A;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Reduktionskatalysator und Verfahren zur Reinigung dieselmotorischen Abgases**

⑤⑦ Bei einem Reduktionskatalysator zur Schadstoffminde-
rung dieselmotorischer Abgase enthält die Aktivmasse
neben einem SCR-Katalysatormaterial ein NO_x-Speicher-
material.

DE 198 06 062 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Reduktionskatalysator und ein Verfahren zur Reinigung dieselmotorischen Abgases.

Bei der Verbrennung von Kraftstoffen entsteht bekanntlich eine Vielzahl unterschiedlicher Schadstoffe, die durch geeignete Katalysatoren mit mehr oder weniger spezifisch wirkenden Aktivmassen entfernt oder zumindest reduziert werden. So werden beispielsweise zur Entfernung von Kohlenwasserstoffen oder Stickoxiden Aktivmassen verwendet, deren maximale Umsatzrate erst bei erhöhten Temperaturen erreicht wird. Im Falle eines Kaltstartes hat der Abgaskatalysator seine optimale Betriebstemperatur noch nicht erreicht. Während der Leerlaufphase eines Motors tritt eine Abkühlung des Abgaskatalysators ein. Die Reinigungswirkung üblicher Aktivmassen ist in den genannten Fällen verringert und dementsprechend der die Umwelt belastende Schadstoffausstoß erhöht. Bei in vielen Ländern geforderten Abgasuntersuchungen werden die Testergebnisse dadurch verfälscht, daß während der Untersuchung der Abgaskatalysator seine optimale Arbeitstemperatur nicht mehr besitzt oder noch nicht erreicht hat.

In DE 43 40 650 A1 ist ein Adsorbens beschrieben, mit dem Kohlenwasserstoffe und insbesondere Ethylen aus dem Abgas eines Verbrennungsmotors während der Kaltphase durch Chemiesorption entfernbar ist. Das Adsorbens weist Palladium und ein Zeolith als Aktivkomponenten auf. In DE 44 03 367 A1 ist ein Adsorbens für Stickoxide und ein Verfahren zum Entfernen von Stickoxiden aus Abgasen mit geringer Stickoxidkonzentration beschrieben. Auf einem Träger ist als aktiver Bestandteil ein Edelmetall abgeschieden, das Platin, Gold, Ruthenium, Rhodium, Palladium und/oder eine Verbindung davon ist. Weiterhin ist ein alternatives Adsorbens beschrieben, das zumindest ein Edelmetall, das Platin, Gold, Ruthenium, Rhodium, Palladium und/oder eine Verbindung davon ist und ein Oxid von zumindest einem Schwermetall aus der Gruppe Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Blei enthält. Bekannt sind schließlich auch Verfahren, bei denen beheizbare Katalysatoren eingesetzt werden. Während der Kaltphasen wird der Abgaskatalysator bzw. das gesamte Abgaskatalysatorsystem durch eine externe Heizung auf die optimale Arbeitstemperatur der jeweiligen Aktivmassen erwärmt. Neben der zusätzlich benötigten Energie ist bei dieser Verfahrensweise nachteilig, daß zusätzlich Heizvorrichtungen sowie Temperaturregelungseinrichtungen notwendig sind. Bei anderen Lösungen werden Stickoxid-Adsorber, Dreiwegekatalysatoren oder Oxidationskatalysatoren für ottomotorisches Abgas vor- oder parallelgeschaltet. Der Adsorber hält während der Kaltphasen Stickoxide chemisorptiv zurück und gibt sie bei erhöhten Temperaturen wieder frei. Nachteilig bei dieser Verfahrensweise ist das Erfordernis zusätzlicher Trägerkörper für das Adsorbens und ein erhöhter Einbauraum, der bei Kraftfahrzeugen meist sehr knapp ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen hinsichtlich des gerätetechnischen Aufwandes einfachen Katalysator zur besonders wirksamen Reinigung des Abgases eines Dieselmotors anzugeben. Darüber hinaus soll ein besonders wirksames Reinigungsverfahren für dieselmotorisches Abgas mittels eines solchen Katalysators angegeben werden.

Bezüglich des Reduktionskatalysators wird diese Aufgabe erfindungsgemäß gelöst durch die Merkmale des Anspruchs 1. Bezüglich des Verfahrens wird die genannte Aufgabe durch die Merkmale des Anspruchs 14 gelöst.

Die Lösung besteht bei einem Reduktionskatalysator ganz allgemein darin, daß er eine Aktivmasse, beispielsweise aufgebracht auf einem inerten Träger, umfaßt, die ne-

ben einen SCR-Katalysator ein Speichermaterial für Stickoxide (im folgenden NO_x genannt) enthält. Bei Verwendung eines solchen Katalysators entfällt das Erfordernis, einem SCR-Katalysator eine NO_x -Speichervorrichtung, etwa in Form eines inerten Trägerkörpers mit darauf aufgebrachtener NO_x -Speicherschicht vorzuschalten. Mit dem erfindungsgemäßen Katalysator werden vielmehr beide Funktionen herkömmlicher, mehrstufiger Katalysatorsysteme in einem einstückigen Katalysatorkörper vereint, nämlich einerseits die Adsorption von Stickoxiden während der Kaltphase des Dieselmotors und andererseits die Umsetzung der Stickoxide bei Arbeitstemperatur zu Stickstoff und Wasser. Das während der Kaltphase adsorbierte NO_x wird bei Erwärmung wieder langsam und sukzessive desorbiert und praktisch sofort mit dem im Abgas enthaltenen Reduktionsmittel umgesetzt. Vorzugsweise wird ein SCR-Katalysatormaterial auf der Basis TiO_2 , WO_3 , MoO_3 und V_2O_5 verwendet, wobei die Aktivmasse WO_3 und/oder MoO_3 mit einem Anteil von 0,1–15 Gew.-%, V_2O_5 mit einem Anteil von 0,1–10 Gew.-% und als Rest TiO_2 enthält. Das SCR-Katalysatormaterial kann mit inaktiven Stoffen, wie anorganischen Oxiden etwa in Faserform verdünnt werden, um beispielsweise die katalytische Wirksamkeit der Aktivmasse zu variieren. Als NO_x -Speichermaterial wird vorzugsweise ein hochoberflächiges anorganisches Oxid als Aktivkomponente, vorzugsweise aus der Gruppe Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , Zeolithe und Schichtsilikate, verwendet. Die BET-Oberfläche des NO_x -Speichermaterials weist Werte zwischen 50 und 500 m^2/g auf. Die erfindungsgemäße Aktivmasse kann entweder in Form einer homogenen Mischung auf einem inerten Träger aufgebracht sein, es kann aber auch ein inerten Katalysatorkörper mit SCR-Katalysatormaterial oder NO_x -Speichermaterial beschichtet sein, wobei diese Beschichtung wiederum mit dem jeweils anderen Aktivmaterial beschichtet ist. Weiterhin kann der Katalysatorkörper selbst aus dem einen oder dem anderen Aktivmaterial bestehen und mit dem jeweils anderen Aktivmaterial beschichtet sein. Ein weitere Variante besteht darin, daß der Katalysatorkörper aus einer homogenen Mischung aus dem SCR-Katalysatormaterial und dem NO_x -Speichermaterial besteht. Die obengenannten Beschichtungen sind durch übliche Tauch-, Imprägnier- oder Sprühverfahren herstellbar. Die Form der Katalysatorkörper ist beliebig. Es kann sich beispielsweise um Wabenextrudate, Metallgitter oder -folien und Inert- oder Feuerfestkeramikträger handeln. Gegebenenfalls kann auch eine Heizung vorgesehen sein.

Ausführungsbeispiel

Ein Wabenkatalysator mit 35×35 Zellen besteht aus einer homogenen Mischung aus 50% SCR-Material und 50% NO_x -Speichermaterial (Prozentangaben in Gew.-%). Die Zusammensetzung des SCR-Materials ist:

TiO_2	75%
WO_3	8%
V_2O_5	1%
Inaktive Füllstoffe	16%

Das NO_x -Speichermaterial ist ein von der Firma Alsi-Penta unter der Typenbezeichnung SM 27 vertriebener Zeolith. Der Katalysatorkörper wurde mit dieselmotorischem Abgas beaufschlagt und die Emissionswerte gemessen. Entsprechende Messungen wurden bei einem Vergleichskatalysatorkörper durchgeführt, der kein Zeolith enthält. Gegenüber dem Vergleichskatalysator wurde bei 340°C eine NO_x -Aktivitätssteigerung um ca. 10% bei einer Reduzie-

zung der SO₂-Oxidationsaktivität um ca. 10% beobachtet.

Patentansprüche

1. Reduktionskatalysator zur Schadstoffminderung 5
dieselmotorscher Abgase, **gekennzeichnet durch eine**
Aktivmasse, die neben einem SCR-Katalysatormate-
rial ein NO_x-Speichermaterial enthält.
2. Reduktionskatalysator nach Anspruch 1, gekenn-
zeichnet durch ein SCR-Katalysatormaterial auf der 10
Basis der katalytisch wirksamen Oxide TiO₂, WO₃,
MoO₃ und V₂O₅.
3. Reduktionskatalysator nach Anspruch 2, gekenn-
zeichnet durch folgende katalytisch wirksame Oxidanteile (Gew.-%): 15

WO ₃ und/oder MoO ₃ :	0,1-15%	
V ₂ O ₅ :	0,1-10%	
TiO ₂ :	Rest	20

4. Reduktionskatalysator nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse mit inaktiven anorganischen Materialien verdünnt ist.
5. Reduktionskatalysator nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß das NO_x-Speichermaterial wenigstens ein hochoberflächiges anorganisches Oxid als aktive Komponente enthält.
6. Reduktionskatalysator nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wenigstens eine Aktivkomponente ausgewählt ist aus der Gruppe Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, Zeolithe und Schicht-Silikate. 30
7. Reduktionskatalysator nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das NO_x-Speichermaterial eine BET-Oberfläche von 50-500 m²/g aufweist. 35
8. Reduktionskatalysator nach einem der Ansprüche 1-7, gekennzeichnet durch einen Katalysatorkörper aus katalytisch inaktivem Material, der mit einer homogenen Mischung aus dem SCR-Katalysatormaterial und dem NO_x-Speichermaterial beschichtet ist. 40
9. Reduktionskatalysator nach einem der Ansprüche 1-7, gekennzeichnet durch einen mit dem SCR-Katalysatormaterial oder dem NO_x-Speichermaterial beschichteten Katalysatorkörper aus katalytisch inaktivem Material, mit einer weiteren Beschichtung aus dem jeweils anderen Aktivmaterial. 45
10. Reduktionskatalysator nach einem der Ansprüche 1-7, gekennzeichnet durch einen Katalysatorkörper aus dem SCR-Katalysatormaterial oder dem NO_x-Speichermaterial, der mit dem jeweils anderen Aktivmaterial beschichtet ist. 50
11. Reduktionskatalysator nach einem der Ansprüche 1-7, gekennzeichnet durch einen Katalysatorkörper aus einer homogenen Mischung aus dem SCR-Katalysatormaterial und dem NO_x-Speichermaterial. 55
12. Reduktionskatalysator nach einem der Ansprüche 1-11, dadurch gekennzeichnet, daß er beheizbar ist.
13. Reduktionskatalysator nach einem der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einem herkömmlichen SCR-Katalysator in Reihen- oder Parallelschaltung kombiniert ist. 60
14. Verfahren zur Schadstoffreduzierung dieselmotorscher Abgase unter Verwendung eines Reduktionskatalysators nach einem der Ansprüche 1-13. 65

- Leerseite -